

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-226529

(43)Date of publication of application : 14.08.2002

(51)Int.Cl.

C08F290/06
C08F 2/50
C08F299/02
C08G 59/16
G03F 7/004
G03F 7/027
G03F 7/028
H05K 3/28
H05K 3/46

(21)Application number : 2001-020957

(71)Applicant : NIPPON KAYAKU CO LTD

(22)Date of filing : 30.01.2001

(72)Inventor : KOYANAGI TAKAO
OZAKI TORU
YOKOSHIMA MINORU

(54) RESIN COMPOSITION, SOLDER RESIST RESIN COMPOSITION AND CURED PRODUCT THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a resin composition having excellent solder heat resistance, electroless plating properties and electrical insulating properties of a cured product, developable with an organic solvent or a dilute alkali solution and suitable for solder resists and interlayer insulating layers.

SOLUTION: This resin composition comprises (A) a specific ethylenically unsaturated group-containing resin and (B) a diluent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

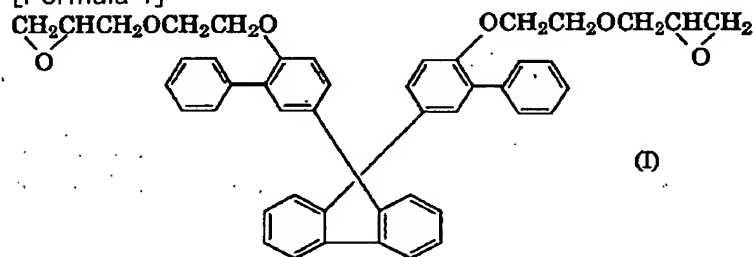
3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The resin constituent characterized by to contain the ethylene nature partial saturation radical content resin (A) which made the polybasic acid anhydride (d) react if needed [the epoxy (meta) acrylate and if needed] which are a reactant with saturation monocarboxylic acid (c) as the compound (b) which has an ethylene nature partial saturation radical and every one carboxyl group, and an arbitration component into the epoxy resin (a) expressed with a formula (I), and 1 molecule, and a diluent (B).

[Formula 1]



[Claim 2] The resin constituent containing a photopolymerization initiator (C) according to claim 1.

[Claim 3] Claim 1 containing a heat-curing component (D), or a resin constituent given in 2.

[Claim 4] A resin constituent given in claim 1 which is the object for solder resists or the object for layer insulation layers of a printed wired board thru/or any 1 term of 3.

[Claim 5] The hardened material of a resin constituent given in claim 1 thru/or any 1 term of 4.

[Claim 6] Goods which have the layer of a hardened material according to claim 5.

[Claim 7] Goods according to claim 6 which are printed wired boards.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention contains specific ethylene nature partial saturation radical content resin and a specific diluent, and relates to a resin constituent useful as a resin constituent for printed wired boards, and its hardened material. Furthermore, it excels in development nature useful as the solder resist for printed wired boards, a plating resist, and an electrical insulation material between layers for multilayer printed wiring boards in a detail, and is related with the resin constituent which gives the hardened material with which the hardening coat was small excellent in electric insulation with the hardened material, and absorptivity was excellent in adhesion, solder thermal resistance, chemical resistance, gold plate-proof nature, etc., and its hardened material.

[0002]

[Description of the Prior Art] The liquefied development mold solder resist which carries out image formation and carries out finishing hardening by heat and optical exposure by developing negatives after exposure from a viewpoint of highly precise and high density is used for the noncommercial printed wired board list current [part] by the solder resist of almost all the industrial printed wired board. Moreover, the liquefied solder resist alkali development type [using a dilute-alkali water solution as a developer] to consideration of an environmental problem is in use. The solder resist constituent which becomes JP,61-243869,A from a novolak mold epoxy resin, the photopolymer which added the acid anhydride to the resultant of a partial saturation-base acid, a photopolymerization initiator, a diluent, and an epoxy resin, for example as an alkali development type solder resist using such a dilute-alkali water solution is indicated.

[0003]

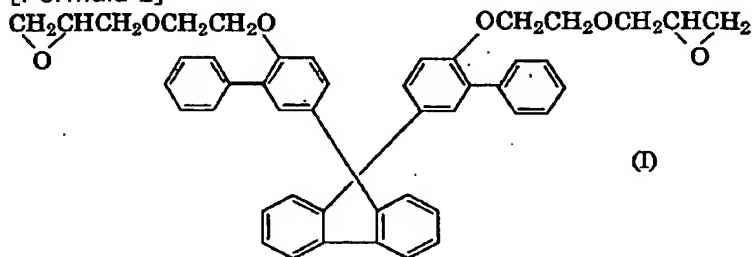
[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, it becomes high-density, and the demand to a solder resist also serves as **** altitude, high insulation and non-electrolyzed gold plate nature are demanded more by low water absorption rather than the conventional demand, and the printed wired board cannot fully respond to these demands in **** high degree of accuracy and the solder resist by which current marketing is carried out. While the purpose of this invention is excellent in the photosensitivity over an activity energy line and can form the detailed image which can respond to the high efficiency of today printed wired board by development by exposure and the organic solvent, or the dilute alkali water solution, the hardening film which is make to carry out heat curing and is obtain at a postcure (postcure) process is high insulation, and is to offer the resin constituent suitable for solder resist ink excellent in non- electrolyze gold plate resistance, and its hardened material.

[0004]

[Means for Solving the Problem] In order to solve the above technical problems, by using the resin constituent containing specific ethylene nature partial saturation radical content resin (A) and a specific diluent (B), this invention person finds out that said technical problem can be attained, and used to come to complete this invention. Namely, according to this invention 1) as the epoxy resin (a) expressed with a formula (I), the compound (b) which has an ethylene nature partial saturation radical and every one carboxyl group in 1 molecule, and an arbitration

component The resin constituent, [0005] which are characterized by containing the ethylene nature partial saturation radical content resin (A) to which the polybasic acid anhydride (d) was made to react if needed [the epoxy (meta) acrylate and if needed] which are a reactant with saturation monocarboxylic acid (c), and a diluent (B)

[Formula 2]



[0006] 2) 1 which contains the resin constituent of a publication, and 3 heat-curing components (D) in 1 containing a photopolymerization initiator (C), or a resin constituent given in 2, 4) 1 which is the object for solder resists or the object for layer insulation layers of a printed wired board thru/or a resin constituent given in any 1 term of 3, 5) It is related with the goods which have the layer of the hardened material of a resin constituent given in any 1 term of 1 thru/or 4, and a hardened material given in 65, and goods given in 6 which is 7 printed wired boards.

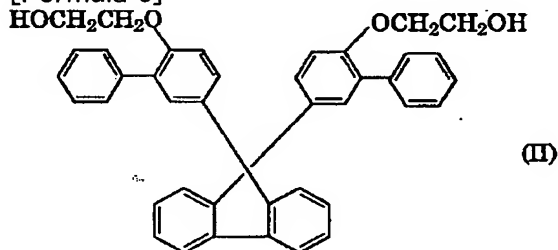
[0007]

[Embodiment of the Invention] The resin constituent of this invention is the mixture of ethylene nature partial saturation radical content resin (A) and a diluent (B). The resin (A) used by this invention is resin which make a saturation carboxylic acid (c) react if needed [of having an ethylene nature partial saturation radical and every one carboxyl group in the epoxy resin (a) expressed with the above and a general formula (1), and 1 molecule / the compound (b) and if needed], and a polybasic acid anhydride (d) is made to react if needed, and is obtained.

[0008] As an example of an epoxy resin (a) expressed with the above and a general formula (I), it is with the compound (e) (an example, the product made from Akinari Chemistry, OPP-floor line-20X) expressed with a formula (II).

[0009]

[Formula 3]



[0010] It can obtain by making epichlorohydrin react. The reaction of a compound (e) and epichlorohydrin is preferably performed to the bottom of existence of dimethyl sulfoxide. What is necessary is just to use the 1Eq or more of the amount of the epichlorohydrin used to 1Eq of hydroxyl groups of a compound (e). However, while most effectiveness which increased when it exceeded 15Eq to 1Eq of hydroxyl groups of a compound (e) is lost, volume efficiency worsens.

[0011] In case it reacts, an alkali-metal hydroxide is used. As an alkali-metal hydroxide, although caustic alkali of sodium, caustic potash, a lithium hydroxide, a calcium hydroxide, etc. can be used, for example, caustic alkali of sodium is desirable. What is necessary is just to use about 1Eq of the amount of the alkali-metal hydroxide used to 1Eq of phenolic hydroxyl groups expressed with a formula (II).
 [0012] 30-100 degrees C of reaction temperature are desirable. A reaction becomes it slow that reaction temperature is less than 30 degrees C, and the reaction of long duration is needed. Side reaction happens mostly and is not desirable if reaction temperature exceeds 100 degrees C.

[0013] After reaction termination, after distilling off superfluous epichlorohydrin and dimethyl

sulfoxide under reduced pressure, generation resin can be dissolved in an organic solvent and an alkali-metal hydroxide can also perform a dehydrohalogenation reaction.

[0014] As a compound (b) which has an ethylene nature partial saturation radical and every one carboxyl group in 1 molecule, the half ester which is the reactants (for example, a succinic anhydride, a maleic anhydride, phthalic anhydride, tetrahydro phthalic anhydride, hexahydro phthalic anhydride, etc.) of an acrylic acid (meta), and a hydroxyl-group content (meta) acrylate (for example, 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, 2-hydroxypropyl (meta) acrylate, 1,4-butanediol monochrome (meta) acrylate, etc.) and a dibasic-acid anhydride is illustrated, for example.

[0015] As an example of saturation monocarboxylic acid (c), a propionic acid etc. can be illustrated, for example.

[0016] Saturation monocarboxylic acid (c) is made to react as the above, the epoxy resin (a) and compound (b) which are expressed with a general formula (I), and an arbitration component, and epoxy (meta) acrylate is obtained. It is 0.9-1.05Eq to make 0.3-1.2Eq of the carboxyl group of the total amount of (b)+ (c) component react to 1Eq of the epoxy group of an epoxy resin (a) desirable especially preferably.

[0017] (b) And when the operating rate of the (c) component is made into the total amount of one mol of a (b) component + (c) component, 50 - 100-mol% of the (b) component is [0 - 50 mol% of] desirable especially desirable, it is desirable especially desirable, and 70 - 100-mol % and the (c) component are 0 - 70-mol %.

[0018] After reaction time or a reaction, as a diluent, toluene, a xylene, diethylbenzene, Hydrocarbons [such as a cyclohexane,]; ethylene glycol monoalkyl ether; -- ethylene-glycol-dialkyl-ether; -- diethylene-glycol monoalkyl ether acetate; -- ethylene glycol mono-aryl ether; -- polyethylene-glycol mono-aryl ether; -- an acetone -- Ketones, such as a methyl ethyl ketone and methyl isobutyl ketone; Acetic ester, ester [such as butyl acetate,]; -- propylene glycol monoalkyl ether; -- dipropylene glycol dialkyl ether -- Propylene glycol monoalkyl ether acetate; Ethylene carbonate, Organic solvents (B-1), carbitol (meta) acrylate, such as propylene carbonate, gamma-butyrolactone, and solvent naphtha, Acryloyl morpholine, phenoxy ethyl (meta) acrylate, TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, pen TAERISURITORUTORI (meta) acrylate, Reactant diluents (B-2), such as pentaerythritol tetrapod (meta) acrylate, dipentaerythritol PENTA, and hexa (meta) acrylate, etc. can be mentioned. A diluent may be used independently, may mix two or more kinds and may be used.

[0019] It is desirable to use a catalyst, in order to promote a reaction. As a catalyst, triphenyl phosphine, benzyl dimethylamine, triethylamine, methyl triethyl ammoniumchloride, a triphenyl stibine, etc. are mentioned, for example. The amount used is 0.3 - 5 % of the weight especially preferably 0.1 to 10% of the weight preferably to reaction raw material mixture.

[0020] During a reaction, in order to prevent a polymerization, it is desirable to use a polymerization inhibitor. As a polymerization inhibitor, METOKINON, hydroquinone, methyl hydroquinone, phenothiazin, etc. are raised, for example. The amount used is 0.05 - 0.5 % of the weight especially preferably 0.01 to 1% of the weight preferably to reaction raw material mixture. 60-150 degrees C of reaction temperature are 80-120 degrees C especially preferably. Moreover, reaction time is 5 - 60 hours preferably.

[0021] Thus, although it can be used as a (A) component of this invention also as epoxy (meta) acrylate, further, the obtained epoxy (meta) acrylate can make said epoxy (meta) acrylate and polybasic acid anhydride (d) able to react, and can be preferably used as a (A) component of this invention by introducing a carboxyl group into structure if needed.

[0022] As an example of a polybasic acid anhydride (d), a succinic anhydride, a maleic anhydride, itaconic acid anhydride, tetrahydro phthalic anhydride, hexahydro phthalic anhydride, 3-methyl-tetrahydro phthalic anhydride, 4-methyl-hexahydro phthalic anhydride, etc. are raised. Per 1Eq of hydroxyl groups and the aforementioned polybasic acid anhydride make the 0.05-1.00Eq of the amount used react preferably to the hydroxyl group in said epoxy (meta) acrylate. 60-150 degrees C of reaction temperature are 80-100 degrees C especially preferably.

[0023] A diluent (B) is used in the resin constituent of this invention. As an example of a diluent (B), the above, organic solvents (B-1), and a reactant diluent (B-2) can be mentioned.

[0024] The amount of (A) contained in the resin constituent of this invention and the (B)

component has 10 – 90 desirable % of the weight among a constituent in (A)+(B) sum total, and 20 – 80 % of the weight is especially desirable, and 10 – 90 % of the weight of (B) is [the operating rate of (A) and (B) / (A)] desirable ten to 90% of the weight.

[0025] A photopolymerization initiator (C) may be used in this invention. As a photopolymerization initiator (D), for example 2, 4-diethyl thioxan ton, 2-chloro thioxan ton, an isopropyl thioxan ton, 2-methyl-1-[4-(methylthio) phenyl]-2-morpholinopropane -1, 2-benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morpholino phenyl)-1-butanone, A 4-benzoyl-4'-methyl diphenyl sulfide, 2 and 4, 6-trimethyl benzoyl diphenylphosphine oxide, a MIHIRAZU ketone, benzyl dimethyl ketal, 2-ethylanthraquinone, etc. can mention. Moreover, the photopolymerization accelerator (for example, amines, such as N and N-dimethylamino ethyl benzoate ester, N, and N-dimethylamino isoamyl benzoate ester) as an accelerator of these photopolymerization initiator (C) can also be used together.

[0026] The amount of the photopolymerization initiator (C) used has 0.5 – 20 weight section and the desirable rate which serves as 2 – 15 weight section preferably to the AUW 100 weight section of (A) and the (B) component.

[0027] Further, as for this invention, it is desirable to use a heat-curing component (D) as a hardening system component for each component mentioned above, and it can be made into the charge of printed wired board material excellent in solder thermal resistance or an electrical property by using this at it. That what is necessary is just what has ethylene nature partial saturation radical content resin (A) and the functional group which heat-hardens in a molecule, although not specified especially, an epoxy resin, a melamine compound, a urea compound, an oxazoline compound, a phenolic compound, etc. can be mentioned, for example. As an epoxy resin, specifically The bisphenol A mold epoxy resin, a bisphenol female mold epoxy resin and a biphenyl denaturation novolak mold epoxy resin (an example --) Phenol novolak mold epoxy resins, such as Nippon Kayaku Co., Ltd. make and NC-3000p, A cresol novolak mold epoxy resin, a tris phenol methane mold epoxy resin, Glycidylethers, such as a bromination epoxy resin, a BIKIRE Norian mold epoxy resin, and a biphenol mold epoxy resin; 3, the 4-epoxy-6-methylcyclohexyl methyl -3, 4-epoxy-6-methylcyclohexane carboxylate, 3, 4-epoxycyclohexyl methyl -3, 4-epoxy cyclohexane carboxylate, Cycloaliphatic epoxy resin, such as 1-epoxy ethyl -3 and 4-epoxy cyclohexane; Phthalic-acid diglycidyl ester, Glycidyl amines, such as glycidyl ester; tetraglycidyl ether diamino diphenylmethanes, such as tetrahydrophthal acid diglycidyl ester and dimer acid glycidyl ester; heterocycle type epoxy resins, such as triglycidyl isocyanurate, etc. are mentioned. Especially, the melting point can form the photopolymerization body skin film without the tuck after desiccation, and an epoxy resin 50 degrees C or more has it. [desirable]

[0028] As a melamine compound, the melamine resin which is the polycondensation object of a melamine, a melamine, and formalin is mentioned. As a urea compound, the urea-resin which is the polycondensation object of a urea, a urea, and formalin is mentioned.

[0029] As an oxazoline compound, 2-oxazoline, 2-methyl-2-oxazoline, 2-phenyl-2-oxazoline, 2, and 5-dimethyl-2-oxazoline, 5-methyl-2-phenyl-2-oxazoline, 2, and 4-diphenyl oxazoline etc. is mentioned.

[0030] As a phenolic compound, a phenol, cresol, a xylenol, a catechol, resorcinol, hydroquinone, pyrogallol, a resol, etc. are mentioned, for example.

[0031] It excels in reactivity with the hydroxyl group in the (A) component, or a carboxyl group also especially in these heat-curing components (D), and adhesion with copper also has a good point to a desirable epoxy resin.

[0032] The range where the amount of the above-mentioned heat-curing component (D) used is suitable is usually the rate that the functional group of per the hydroxyl group in the (aforementioned A) component or carboxyl group and this heat-curing component (D) becomes 0.2-3.0Eq. The rate which becomes 1.0-1.5Eq from the point of excelling in the solder thermal resistance at the time of making it a printed wired board especially or an electrical property is desirable.

[0033] Moreover, when using an epoxy resin as the above-mentioned heat-curing component (D), in order to promote a reaction with the hydroxyl group in the (aforementioned A) component, or a carboxyl group, it is desirable to use the hardening accelerator of an epoxy resin. As a

hardening accelerator of an epoxy resin, specifically 2-methylimidazole, a 2-ethyl-3-methyl imidazole, 2-undecylimidazole, 2-phenylimidazole, a 1-cyano ethyl-2-ethyl imidazole, Imidazole compounds, such as 1-cyanoethyl-2-undecylimidazole; A melamine, Guanamine, acetoguanamine, benzoguanamine, ethyl SHIAMINO triazine, 2, 4-diamino triazine, 2, 4-diamino-6-tolyl triazine, The third class amines, such as triazine derivative; trimethylamines [, such as 2 and 4-diamino-6-xylyl triazine,], triethanolamine, N, and N-dimethyl octyl amine, a pyridine, and m-aminophenyl; polyphenol; etc. is mentioned. these hardening accelerators are independent -- or it can be used together and used.

[0034] Furthermore, the ethylene nature partial saturation radical content resin described above in this invention (A), It responds to a diluent (B), a photopolymerization initiator (C), and a heat-curing component (D) further at the need. Various kinds of additives, For example, talc, a barium sulfate, a calcium carbonate, a magnesium carbonate, Barium titanate, an aluminum hydroxide, an aluminum oxide, a silica, Thixotropy grant agents, such as bulking agents, such as clay, and Aerosil; A copper phthalocyanine blue, The leveling agent and defoaming agent of coloring agents, such as Phthalocyanine Green and titanium oxide, silicone, and a fluorine system; polymerization inhibitor, such as hydroquinone and the hydroquinone monomethyl ether, etc. can be added in order to raise many engine performance of a constituent.

[0035] In addition, although you may mix to the above and a resin constituent beforehand, as for the above (D) components, it is desirable to mix and to use, before spreading to a printed wired board. That is, it is desirable to make the above and the (A) component into a subject, to blend with the 2 liquid type of the base resin solution which blended the epoxy hardening accelerator etc. with this, and the curing agent solution which made the aforementioned (D) component the subject, and to mix and use these on the occasion of use.

[0036] As a base material, for example, on a polymer film (for example, film which consists of polyethylene terephthalate, polypropylene, polyethylene, etc.), the resin constituent of this invention can evaporate the organic solvents (B-1) currently used as a diluent (B); can carry out a laminating, and can also be used as a photographic sensitive film.

[0037] It is useful as the insulating material between the layers of electronic parts, and resist ink, such as a solder resist for printed circuit boards; and also the resin constituent (the shape of liquefied or a film) of this invention can be used as printing ink, a **** agent, a coating, a coating agent, adhesives, etc. The hardened material of this invention stiffens the resin constituent of above-mentioned this invention by the energy-line exposure of ultraviolet rays etc. Hardening can be performed with a conventional method by the energy-line exposure of ultraviolet rays etc. For example, what is necessary is just to use ultraviolet-rays generators, such as a low pressure mercury lamp, a high pressure mercury vapor lamp, an ultrahigh pressure mercury lamp, a xenon LGT, and ultraviolet-rays luminescence laser (excimer laser etc.), when irradiating ultraviolet rays. The hardened material of the resin constituent of this invention is used for the electrical and electric equipment and electronic parts like a printed circuit board as layer insulation material for a permanent resist or build up methods of construction. The thickness of this hardened material layer has desirable about 1-60 micrometers at about 0.5-160 micrometers.

[0038] The printed wired board of this invention can be obtained as follows, for example. That is, when using a liquefied resin constituent, a tuck free-lancer's paint film can be formed by applying the constituent of this invention to the substrate for printed circuits by 5-160-micrometer thickness by approaches, such as screen printing, a spray method, the roll coat method, electrostatic spray painting, and the curtain coat method, and making it usually dry preferably 60-110 degrees C of paint films with the degree of ** of 60-100 degrees C. Then, the photo mask in which exposure patterns, such as a negative film, were formed is directly contacted to a paint film (or it places on a paint film in the condition of not contacting), ultraviolet rays are usually irradiated by about two 10 - 2000 mJ/cm strength, and negatives are developed by the spray, rocking immersion, brushing, scrubbing, etc., using the developer which mentions a part for an unexposed part later. Then, ultraviolet rays are irradiated further if needed, subsequently, by heat-treating at the temperature of 140-180 degrees C preferably, it excels in the electric insulation after a wet heat test, and excels in non-electrolyzed gold plate nature, and 100-200

degrees C of printed wired boards which have the permanent protective coat with which are satisfied of many properties, such as thermal resistance, solvent resistance, acid resistance, and adhesion, are usually obtained.

[0039] As an organic solvent used for the above and development, aromatic hydrocarbon; ethyl acetate, such as toluene and a xylene, Ester, such as butyl acetate; Ether; methyl ethyl ketones, such as 1,4-dioxane and a tetrahydrofuran, ketones [, such as methyl isobutyl ketone,]; -- lactone [, such as gamma-butyrolactone]; -- butyl-cellosolve acetate -- Carbitol acetate, diethylene-glycol wood ether, Glycol derivatives, such as propylene-glycol-monomethyl-ether acetate; A cyclohexanone, As solvents, such as petroleum solvents, such as alicyclic hydrocarbon, such as a cyclohexanol, and the petroleum ether, and petroleum naphtha, and an alkali water solution, alkali water solutions, such as a potassium hydroxide, a sodium hydroxide, a sodium carbonate, potassium carbonate, sodium phosphate, and amines, can be used.

[0040]

[Example] hereafter, although an example explains this invention still more concretely, it comes out that it is not that by which this invention is limited to the following example from the first. In addition, especially, that it is in below with the "section" shows the "weight section", as long as there is no notice.

(Synthetic example of an epoxy resin (a) expressed with a formula (I))

After dissolving the compound 517 section and the epichlorohydrin 925 section which are expressed with the synthetic example 1 above and a formula (II) in the dimethyl sulfoxide 462.5 section, the NaOH60.9 section (1.5 mols) was added [under churning] over 100 minutes 98.5% at 70 degrees C. The reaction was performed at 70 more degrees C after addition for 3 hours. It rinsed by adding the water 250 section after reaction termination. Distillation recovery was carried out under reduced pressure of most and the superfluous unreacted epichlorohydrin of dimethyl sulfoxide, subsequently dimethyl sulfoxide was distilled off, the resultant containing a byproduction salt was dissolved in the methyl-isobutyl-ketone 750 section, the 30 more% NaOHaf.10 section was added, and it was made to react at 70 degrees C from an oil reservoir after oily water separation for 1 hour. Rinsing was performed twice in the water 200 section after reaction termination. After oily water separation, from the oil reservoir, distillation recovery of the methyl isobutyl ketone was carried out, and weight-per-epoxy-equivalent 446 g/eq and the epoxy resin (a-1) of 92.5 degrees C of softening temperatures were obtained.

[0041] (Synthetic example of ethylene nature partial saturation radical content resin (A))

the epoxy resin (a-1) 438.8 section expressed with the formula (I) obtained in the example 1 of synthetic example 2 composition, the acrylic-acid 70.2 section, the methyl hydroquinone 0.3 section, and the carbitol acetate 127.3 section -- teaching -- 90 degrees C -- a temperature up -- it dissolved. Subsequently, it cooled to 60 degrees C and the triphenyl phosphine 1.9 section was taught, it was made to react at 98 degrees C for 32 hours, and the ethylene nature partial saturation radical content resin (A-1) which is epoxy acrylate of 80% of solid content concentration was obtained. Subsequently, taught the tetrahydro phthalic anhydride 141.0 section, the methyl hydroquinone 0.5 section, and the carbitol acetate 222.8 section, it was made to react at 95 degrees C for 15 hours, and ethylene nature partial saturation radical content resin (A-2) of 65% of solid content concentration of the solid content acid number (mgKOH/g) 80 was obtained.

[0042] The resin (A-1) obtained in examples 1 and 2, the example 1 of a comparison, and the example 2 of the 2 aforementioned composition and the combination component which shows (A-2) in Table 1 were kneaded by 3 roll mills, and the resin constituent was obtained. And the characteristic value of a class product is collectively shown in Table 1. In addition, the approach of the performance test in each table is as follows.

[0043] Characteristic test: The constituent of each above-mentioned example was completely screen-stenciled and applied on the copper foil substrate by which pattern formation was carried out, it dried at 90 degrees C for 10 minutes, and a tuck free-lancer's paint film was formed. The negative film was applied to this substrate and it exposed as the solder resist pattern, and negatives were developed in the sodium carbonate water solution 1% with a spray pressure of 2kg/cm², and pattern formation was carried out. this substrate -- a heating furnace --

150degree-Cx -- for 60 minutes, finishing hardening was heated and carried out and the evaluation substrate was produced.

Solder thermal resistance: After it was immersed in the solder tub which set beforehand the evaluation substrate which applied rosin system flux as 260 degrees C for 5 seconds and denatured alcohol washed flux, it evaluated about bulging and peeling of the resist layer by viewing. The criterion is as follows.

O Peeling is not accepted even if it repeats immersion 6 times or more for :5 seconds.

O Peeling is not accepted even if it repeats immersion 3 times or more for :5 seconds.

** : When immersion is repeated 3 times or more for 5 seconds, there is a little peeling.

x : It blisters to a paint film by immersion of 1 time, and there is peeling.

[0044] Adhesion: It is JIS about the above-mentioned evaluation substrate. According to the method of examining D-0202, the cross cut was put in in a grid pattern, the peel test by cellophane adhesive tape was performed, and it evaluated about peeling of a resist layer. The criterion is as follows.

O : -- thing **: in which peeling is not accepted at all -- it plated with nickel 5micrometer and the conditions of 0.2 micrometers of gold using the electroless-nickel-plating bath and electroless deposition bath of a thing radio solution gold plate resistance:commercial item which have peeling in the thing x:paint film which separated merely slightly, and tape peeling estimated the existence of peeling of a resist layer, and the existence of the penetration of plating. The criterion is as follows.

O : -- thing **: in which change is not accepted at all -- the thing electric insulation:copper foil substrate which separates merely slightly and has peeling in the thing x:paint film which carried out penetration -- replacing with -- IPC The Cush mold electrode beta-coupon of B-25 is used. the above-mentioned conditions -- an evaluation substrate -- producing -- this Cush mold electrode -- the bias voltage of DC100V -- impressing -- the constant temperature of 50 degrees C and 90%R.H. -- the bias voltage of DC500V, was impressed after 500-hour neglect with the constant humidity chamber, and the insulation resistance value was measured.

[0045]

table 1 [] An example The example of a comparison 1 2 1 Resin obtained in the example 2 of 2 composition (A-2) 154 154KAYARAD CCR-1095*1 154 154KAYARAD DPHA*2 15 15KAYARADR-604*3 30 15 30 Resin obtained in the example 2 of 15 composition (A-1) 12.5NC-3000P*4 20 2020 20 melamines 22 2 2 carbitol acetate 50 50 50 50 IRUGAKYUA 907*5 10 10 10 Ten copper phthalocyanine blues 1.0 1.0 1.0 1.0 barium sulfate 200 200 200 200 diacid-ized silica 100 100 100 100 solder thermal resistance O O O O adhesion O O O O electroless deposition nature 1014ohms of O O ** ** electric insulation 1014-ohm1012 ohms 1012ohms

[0046] Note *1 KAYARAD CCR-1095: It is the carbitol acetate and the solvent naphtha dilution article of a reactant of tetrahydro phthalic anhydride at the reactant of the acrylic acid of the Nippon Kayaku Co., Ltd. make and a cresol novolak mold epoxy resin, and they are the solid content acid number (mgKOH/g) 85 and 65% article of solid content concentration.

*2 KAYARAD DPHA: Mixture of the Nippon Kayaku Co., Ltd. make, dipentaerythritol PENTA, and hexa acrylate.

*3 KAYARAD R-604: The Nippon Kayaku Co., Ltd. make, *4 NC-3000P: The Nippon Kayaku Co., Ltd. make, biphenyl modified epoxy resin.

*5 IRUGAKYUA 907 : the product made from tiba speciality KEMIKARUZU, 2-methyl-1-[4-(methylthio) phenyl]-2-morpholinopropane -1.

[0047] The hardening film of the resin constituent of this invention is excellent in solder thermal resistance, electroless deposition nature, and electric insulation so that clearly from the result shown in Table 1.

[0048]

[Effect of the Invention] By this invention, it excelled in the solder thermal resistance of a hardened material, electroless deposition nature, and electric insulation, development was made with the organic solvent or the dilute-alkali solution, and the resin constituent suitable for the object for solder resists and layer insulation layers was obtained.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-226529
(P2002-226529A)

(43) 公開日 平成14年8月14日 (2002.8.14)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 0 8 F 290/06		C 0 8 F 290/06	2 H 0 2 5
2/50		2/50	4 J 0 1 1
299/02		299/02	4 J 0 2 7
C 0 8 G 59/16		C 0 8 G 59/16	4 J 0 3 6
G 0 3 F 7/004	5 0 1	G 0 3 F 7/004	5 0 1 5 E 3 1 4
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-20957(P2001-20957)

(22) 出願日 平成13年1月30日 (2001.1.30)

(71) 出願人 000004086
日本化薬株式会社
東京都千代田区富士見1丁目11番2号
(72) 発明者 小柳 敬夫
東京都板橋区赤塚3-31-9
(72) 発明者 尾崎 徹
埼玉県北葛飾郡鷺宮町桜田3-8
(72) 発明者 横島 実
茨城県取手市井野台4-6-32

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物、ソルダーレジスト樹脂組成物及びこれらの硬化物

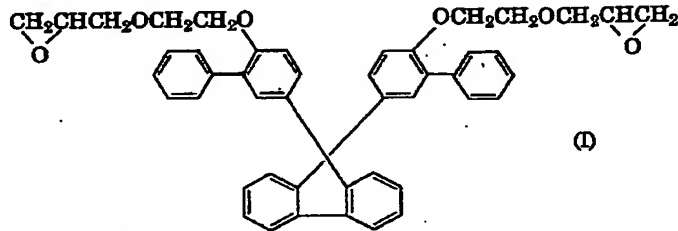
(57) 【要約】

【課題】 硬化物の半田耐熱性、無電解メッキ性、電気絶縁性に優れ、有機溶剤又は希アルカリ溶液で現像ができ、ソルダーレジスト用及び層間絶縁層用に適する樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 特定のエチレン性不飽和基含有樹脂 (A) と希釈剤 (B) を含有する樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】式(1)で表されるエポキシ樹脂(a)と1分子中にエチレン性不飽和基とカルボキシル基を1つずつ有する化合物(b)と任意成分として飽和モノカルボン酸(c)との反応物であるエポキシ(メタ)アクリ*



【請求項2】光重合開始剤(C)を含有する請求項1に記載の樹脂組成物。

【請求項3】熱硬化成分(D)を含有する請求項1あるいは2に記載の樹脂組成物。

【請求項4】プリント配線板のソルダーレジスト用または層間絶縁層用である請求項1ないし3のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

【請求項5】請求項1ないし4のいずれか1項に記載の樹脂組成物の硬化物。

【請求項6】請求項5に記載の硬化物の層を有する物品。

【請求項7】プリント配線板である請求項6に記載の物品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特定のエチレン性不飽和基含有樹脂と希釈剤を含有し、プリント配線板用樹脂組成物として有用な樹脂組成物及びその硬化物に関する。更に詳細には、プリント配線板用ソルダーレジスト、メッキレジスト、多層プリント配線板用層間電気絶縁材料として有用な、現像性に優れ、その硬化皮膜が吸水性が小さく電気絶縁性に優れ密着性、半田耐熱性、耐薬品性、耐金メッキ性等に優れた硬化物を与える樹脂組成物及びその硬化物に関する。

【0002】

【従来の技術】現在、一部の民生用プリント配線板並びにほとんどの産業用プリント配線板のソルダーレジストには、高精度、高密度の観点から、露光後、現像することにより画像形成し、熱及び光照射で仕上げ硬化する液状現像型ソルダーレジストが使用されている。また、環境問題への配慮から、現像液として希アルカリ水溶液を用いるアルカリ現像タイプの液状ソルダーレジストが主流になっている。このような希アルカリ水溶液を用いるアルカリ現像タイプのソルダーレジストとしては、例えば、特開昭61-243869号公報には、ノボラック

* レートと必要に応じて多塩基酸無水物(d)を反応させたエチレン性不飽和基含有樹脂(A)と希釈剤(B)を含有することを特徴とする樹脂組成物。

【化1】

型エポキシ樹脂と不飽和一塩基酸の反応生成物に酸無水物を付加した感光性樹脂、光重合開始剤、希釈剤、及びエポキシ樹脂からなるソルダーレジスト組成物が開示されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、プリント配線板は、増々高精度、高密度となりソルダーレジストへの要求も増々高度となり、従来の要求よりも、より低吸水性で高絶縁性、無電解金メッキ性が要求されており、現在市販されているソルダーレジストでは、これら要求に十分に対応できていない。本発明の目的は、今日のプリント配線板の高機能に対応し得る微細な画像を活性エネルギー線に対する感光性に優れ、露光及び有機溶剤、又は希アルカリ水溶液による現像により形成できると共に、後硬化(ポストキュア)工程で熱硬化させて得られる硬化膜が高絶縁性で、無電解金メッキ耐性に優れたソルダーレジストインキに適する樹脂組成物及びその硬化物を提供することにある。

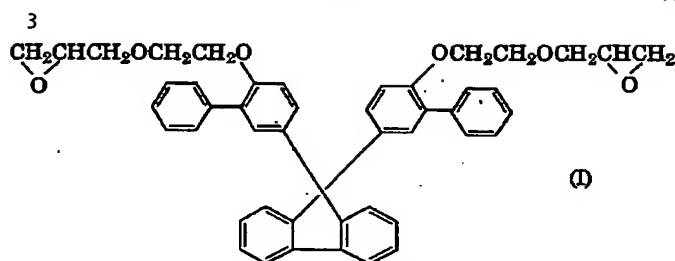
【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者は、前記のような課題を解決するために、特定のエチレン性不飽和基含有樹脂(A)と希釈剤(B)を含有した樹脂組成物を使用することにより前記課題を達成出来ることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。即ち、本発明によれば、

1) 式(1)で表されるエポキシ樹脂(a)と1分子中にエチレン性不飽和基とカルボキシル基を1つずつ有する化合物(b)と任意成分として飽和モノカルボン酸(c)との反応物であるエポキシ(メタ)アクリレートと必要に応じて多塩基酸無水物(d)を反応させたエチレン性不飽和基含有樹脂(A)と希釈剤(B)を含有することを特徴とする樹脂組成物、

【0005】

【化2】



【0006】2) 光重合開始剤 (C) を含有する1) に記載の樹脂組成物、

3) 熱硬化成分 (D) を含有する1) あるいは2) に記載の樹脂組成物、

4) プリント配線板のソルダーレジスト用または層間絶縁層用である1) ないし3) のいずれか1項に記載の樹脂組成物、

5) 1) ないし4) のいずれか1項に記載の樹脂組成物の硬化物、

6) 5) に記載の硬化物の層を有する物品、

7) プリント配線板である6) に記載の物品、に関する。

【0007】

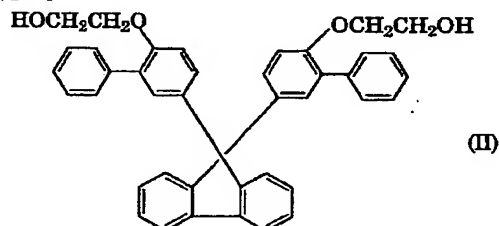
【発明の実施の形態】本発明の樹脂組成物は、エチレン性不飽和基含有樹脂 (A) と希釈剤 (B) との混合物である。本発明で用いる樹脂 (A) は、前記、一般式

(I) で表されるエポキシ樹脂 (a) と1分子中にエチレン性不飽和基とカルボキシル基を1つずつ有する化合物 (b) 及び必要に応じて飽和カルボン酸 (c) を反応させ、必要に応じて多塩基酸無水物 (d) を反応させて得られる樹脂である。

【0008】前記、一般式 (I) で表されるエポキシ樹脂 (a) の具体例としては、式 (II) で表される化合物 (e) と (例、明成化学 (株) 製、OPP-FL-20X)

【0009】

【化3】



【0010】エポキシ樹脂とエチレン性不飽和基を有する化合物 (e) とを反応させることにより得ることができる。化合物 (e) とエポキシ樹脂の反応は、好ましくはジメチルスルホキシドの存在下に行われる。エポキシ樹脂の使用量は、化合物

(e) の水酸基1当量に対して1当量以上使用すれば良い。しかしながら化合物 (e) の水酸基1当量に対して1.5当量を超えると増量した効果はほとんどなくなる一方、容積効率が悪くなる。

【0011】反応を行う際に、アルカリ金属水酸化物を

使用する。アルカリ金属水酸化物としては、例えば苛性ソーダ、苛性カリ、水酸化リチウム、水酸化カルシウムなどが使用できるが苛性ソーダが好ましい。アルカリ金属水酸化物の使用量は、式 (II) で表されるフェノール性水酸基1当量に対してほぼ1当量使用すれば良い。

【0012】反応温度は、30~100℃が好ましい。反応温度が30℃未満であると反応が遅くなり長時間の反応が必要となる。反応温度が100℃を超えると副反応が多く起こり好ましくない。

【0013】反応終了後、過剰のエピクロロヒドリン及びジメチルスルホキシドを減圧下留去した後、有機溶剤に生成樹脂を溶解させアルカリ金属水酸化物で脱ハロゲン化水素反応を行うこともできる。

【0014】1分子中にエチレン性不飽和基とカルボキシル基を1つずつ有する化合物 (b) としては、例えば、(メタ) アクリル酸、水酸基含有 (メタ) アクリレート (例えば、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、1, 4-ブタンジオールモノ (メタ) アクリレート等) と二塩基酸無水物 (例えば、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸等) の反応物であるハーフエステルが例示される。

【0015】飽和モノカルボン酸 (c) の具体例としては、例えば、プロピオン酸等を例示することができる。

【0016】前記、一般式 (I) で表されるエポキシ樹脂 (a) と化合物 (b) と任意成分として飽和モノカルボン酸 (c) を反応させエポキシ (メタ) アクリレートを得る。エポキシ樹脂 (a) のエポキシ基の1当量に対して (b) + (c) 成分の総量のカルボキシル基の0.3~1.2当量を反応させるのが好ましく、特に好ましくは、0.9~1.05当量である。

【0017】(b) 及び (c) 成分の使用割合は、

(b) 成分 + (c) 成分の総量1モルとした場合、

(b) 成分は、50~100モル%が好ましく、特に好ましくは70~100モル%、(c) 成分は、0~50モル%が好ましく、特に好ましくは0~70モル%である。

【0018】反応時又は反応後に、希釈剤として、トルエン、キシレン、ジエチルベンゼン、シクロヘキサン等の炭化水素類；エチレングリコールモノアルキルエーテル類；エチレングリコールジアルキルエーテル類；ジエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；

エチレングリコールモノアリールエーテル類；ポリエチレングリコールモノアリールエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；酢酸エステル、酢酸ブチル等のエステル類；プロピレングリコールモノアルキルエーテル類；ジプロピレングリコールジアルキルエーテル類、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、ソルベントナフサ等の有機溶剤類（B-1）やカルビトール（メタ）アクリレート、アクリロイルモルホリン、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ及びヘキサ（メタ）アクリレート等の反応性希釈剤（B-2）等を挙げることができる。希釈剤は、単独で用いても良く、2種類以上を混合して用いても良い。

【0019】反応を促進させるために触媒を使用することが好ましい。触媒としては、例えばトリフェニルホスフィン、ベンジルジメチルアミン、トリエチルアミン、メチルトリエチルアンモニウムクロライド、トリフェニルスチピン等が挙げられる。その使用量は、反応原料混合物に対して、好ましくは、0.1～10重量%、特に好ましくは、0.3～5重量%である。

【0020】反応中、重合を防止するために、重合防止剤を使用することが好ましい。重合防止剤としては、例えばメトキノン、ハイドロキノン、メチルハイドロキノン、フェノチアジン等があげられる。その使用量は、反応原料混合物に対して好ましくは、0.01～1重量%、特に好ましくは0.05～0.5重量%である。反応温度は、60～150℃、特に好ましくは80～120℃である。又、反応時間は好ましくは5～60時間である。

【0021】このようにして、得られたエポキシ（メタ）アクリレートは、エポキシ（メタ）アクリレートとしても本発明の（A）成分として使用できるが、更に、必要に応じて、前記エポキシ（メタ）アクリレートと多塩基酸無水物（d）を反応させ、構造中にカルボキシル基を導入することにより本発明の（A）成分として好ましく用いることができる。

【0022】多塩基酸無水物（d）の具体例としては、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、3-メチルーテトラヒドロ無水フタル酸、4-メチルーヘキサヒドロ無水フタル酸等があげられる。その使用量は、前記エポキシ（メタ）アクリレート中の水酸基に対して、水酸基1当量あたり、前記の多塩基酸無水物の好ましくは0.05～1.00当量反応させる。反応温度は、60～150℃、特に好ましくは80～100℃で

ある。

【0023】本発明の樹脂組成物では、希釈剤（B）を使用する。希釈剤（B）の具体例としては、前記、有機溶剤類（B-1）や反応性希釈剤（B-2）を挙げることができる。

【0024】本発明の樹脂組成物に含まれる（A）及び（B）成分の量は、（A）+（B）合計で組成物中10～90重量%が好ましく、特に20～80重量%が好ましく、又、（A）と（B）の使用割合は、（A）が10～90重量%、（B）が10～90重量%が好ましい。

【0025】本発明では、光重合開始剤（C）を使用しても良い。光重合開始剤（D）としては、例えば、2,4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2-メチルー1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノープロパン-1,2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-1-ブタノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルスルフィド、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、ミヒラーズケトン、ベンジルジメチルケタール、2-エチルアンスラキノン等が挙げることができる。又、これら光重合開始剤（C）の促進剤としての光重合促進剤（例えば、N,N-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、N,N-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル等のアミン類）を併用することもできる。

【0026】光重合開始剤（C）の使用量は、（A）及び（B）成分の総重量100重量部に対して0.5～20重量部、好ましくは2～15重量部となる割合が好ましい。

【0027】本発明は、上述した各成分に更に硬化系成分として、熱硬化成分（D）を用いることが好ましく、これを用いることにより、半田耐熱性や電気特性に優れたプリント配線板用材料とすることができる。エチレン性不飽和基含有樹脂（A）と熱硬化する官能基を分子中に有するものであればよく、特に特定されるものではないが、例えば、エポキシ樹脂、メラミン化合物、尿素化合物、オキサゾリン化合物、フェノール化合物などを挙げる事ができる。エポキシ樹脂としては具体的には、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビフェニル変性ノボラック型エポキシ樹脂（例、日本化薬（株）製、NC-3000p等）、フェノール・ノボラック型エポキシ樹脂、クレゾール・ノボラック型エポキシ樹脂、トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂、臭素化エポキシ樹脂、ビクレノール型エポキシ樹脂、ビフェノール型エポキシ樹脂などのグリシジルエーテル類；3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチルー3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルー3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシ

レート、1-エポキシエチル-3,4-エポキシシクロヘキサンなどの脂環式エポキシ樹脂;フタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ダイマー酸グリシジルエステルなどのグリシジルエステル類;テトラグリシジリアミノジフェニルメタンなどのグリシジリアミン類;トリグリシジリイソシアヌレートなどの複素環式エポキシ樹脂などが挙げられる。なかでも、融点が50℃以上のエポキシ樹脂が乾燥後タックのない光重合体皮膜を形成することができ好ましい。

【0028】メラミン化合物としては、メラミン、メラミンとホルマリンとの重縮合物であるメラミン樹脂が挙げられる。尿素化合物としては、尿素、尿素とホルマリンの重縮合物である尿素樹脂などが挙げられる。

【0029】オキサゾリン化合物としては、2-オキサゾリン、2-メチル-2-オキサゾリン、2-フェニル-2-オキサゾリン、2,5-ジメチル-2-オキサゾリン、5-メチル-2-フェニル-2-オキサゾリン、2,4-ジフェニルオキサゾリン等が挙げられる。

【0030】フェノール化合物としては、例えば、フェノール、クレゾール、キシレノール、カテコール、レゾルシン、ハイドロキノン、ピロガロール、レゾールなどが挙げられる。

【0031】これらの熱硬化成分(D)の中でも特に(A)成分中の水酸基やカルボキシル基との反応性に優れ、かつ銅との密着性も良好である点からエポキシ樹脂が好ましい。

【0032】上記熱硬化成分(D)の使用量の好適な範囲は、通常、前記(A)成分中の水酸基又はカルボキシル基1個当り、該熱硬化成分(D)の官能基が0.2~3.0当量となる割合である。なかでもプリント配線板にした際の半田耐熱性や電気特性に優れる点から1.0~1.5当量となる割合が好ましい。

【0033】また、上記熱硬化成分(D)としてエポキシ樹脂を使用する場合は、前記(A)成分中の水酸基あるいはカルボキシル基との反応を促進するためにエポキシ樹脂の硬化促進剤を用いることが好ましい。エポキシ樹脂の硬化促進剤としては具体的には、2-メチルイミダゾール、2-エチル-3-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール等のイミダゾール化合物;メラミン、グアナミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、エチルシアミノトリアジン、2,4-ジアミノトリアジン、2,4-ジアミノ-6-トリルトリアジン、2,4-ジアミノ-6-キシリルトリアジン等のトリアジン誘導体;トリメチルアミン、トリエタノールアミン、N,N-ジメチルオクチルアミン、ピリジン、m-アミノフェニル等の三級アミン類;ポリフェノール類;などが挙げられる。これらの硬化促進剤は単

独または併用して使用する事が出来る。

【0034】さらに、本発明では、前記したエチレン性不飽和基含有樹脂(A)、希釈剤(B)、光重合開始剤(C)及び熱硬化成分(D)に、さらに必要に応じて各種の添加剤、例えば、タルク、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、チタン酸バリウム、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、シリカ、クレーなどの充填剤、アエロジルなどのチキソトロピー付与剤;フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、酸化チタンなどの着色剤、シリコーン、フッ素系のレベリング剤や消泡剤;ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテルなどの重合禁止剤などを組成物の諸性能を高める目的で添加することが出来る。

【0035】なお、前記のような(D)成分は、予め前記、樹脂組成物に混合してもよいが、プリント配線板への塗布前に混合して用いるのが好ましい。すなわち、前記、(A)成分を主体とし、これにエポキシ硬化促進剤等を配合した主剤溶液と、前記(D)成分を主体とした硬化剤溶液の二液型に配合し、使用に際してこれらを混合して用いることが好ましい。

【0036】本発明の樹脂組成物は、支持体として例えば重合体フィルム(例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレン等からなるフィルム)上に希釈剤(B)として使用している有機溶剤類(B-1)を蒸発させ積層して感光性フィルムとして用いることもできる。

【0037】本発明の樹脂組成物(液状又はフィルム状)は、電子部品の層間の絶縁材として、またプリント基板用のソルダーレジスト等のレジストインキとして有用である他、印刷インキ、封止剤、塗料、コーティング剤、接着剤等としても使用できる。本発明の硬化物は、紫外線等のエネルギー線照射により上記の本発明の樹脂組成物を硬化させたものである。紫外線等のエネルギー線照射により硬化は常法により行うことができる。例えば紫外線を照射する場合、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノン灯、紫外線発光レーザー(エキシマーレーザー等)等の紫外線発生装置を用いればよい。本発明の樹脂組成物の硬化物は、例えば永久レジストやビルドアップ工法用の層間絶縁材としてプリント基板のような電気・電子部品に利用される。この硬化物層の膜厚は0.5~160μm程度で、1~60μm程度が好ましい。

【0038】本発明のプリント配線板は、例えば次のようにして得ることができる。即ち、液状の樹脂組成物を使用する場合、プリント配線用基板に、スクリーン印刷法、スプレー法、ロールコート法、静電塗装法、カーテンコート法等の方法により5~160μmの膜厚で本発明の組成物を塗布し、塗膜を通常60~110℃、好ましくは60~100℃の湿度で乾燥させることにより、タックフリーの塗膜が形成できる。その後、ネガフィル

ム等の露光パターンを形成したフォトマスクを塗膜に直接に接触させ（又は接触しない状態で塗膜の上に置く）、紫外線を通常10～2000mJ/cm²程度の強さで照射し、未露光部分を後述する現像液を用いて、例えばスプレー、揺動浸漬、ブラッシング、スクラッピング等により現像する。その後、必要に応じてさらに紫外線を照射し、次いで通常100～200℃、好ましくは140～180℃の温度で加熱処理をすることにより、湿熱試験後の電気絶縁性に優れ、無電解金メッキ性に優れ、耐熱性、耐溶剤性、耐酸性、密着性等の諸特性を満足する永久保護膜を有するプリント配線板が得られる。

【0039】上記、現像に使用される有機溶剤としては、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類；1,4-ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類；γ-ブチロラクトンなどのラクトン類；ブチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のグリコール誘導体；シクロヘキサノン、シクロヘキサノールなどの脂環式炭化水素及び石油エーテル、石油ナフサなどの石油系溶剤等の溶剤類、アルカリ水溶液としては水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、リン酸ナトリウム、アミン類などのアルカリ水溶液が使用できる。

【0040】

【実施例】以下、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明が下記実施例に限定されるものでないことはもとよりである。なお、以下において「部」とあるのは、特に断りのない限り「重量部」を示す。

（式（I）で表されるエポキシ樹脂（a）の合成例）

合成例1

前記、式（II）で表される化合物517部とエピクロロヒドリン925部をジメチルスルホキシド462.5部に溶解させた後、攪拌下で70℃で98.5%NaOH60.9部（1.5モル）を100分かけて添加した。添加後さらに70℃で3時間反応を行った。反応終了後、水250部を加え水洗を行った。油水分離後、油層よりジメチルスルホキシドの大半及び過剰の未反応エピクロロヒドリンを減圧下に蒸留回収し、次いでジメチルスルホキシドを留去し、副生塩を含む反応生成物をメチルイソブチルケトン750部に溶解させ、更に30%NaOH a f. 10部を加え、70℃で1時間反応させた。反応終了後、水200部で2回水洗を行った。油水分離後、油層よりメチルイソブチルケトンを蒸留回収して、エポキシ当量446g/eq、軟化点92.5℃のエポキシ樹脂（a-1）を得た。

【0041】（エチレン性不飽和基含有樹脂（A）の合

成例）

合成例2

合成例1で得た式（I）で表されるエポキシ樹脂（a-1）438.8部、アクリル酸70.2部、メチルヒドロキノン0.3部及びカルビトールアセテート127.3部を仕込み、90℃に昇温、溶解した。ついで、60℃まで冷却しトリフェニルホスフィン1.9部を仕込み、98℃で32時間反応させ固形分濃度80%のエポシアクリレートであるエチレン性不飽和基含有樹脂（A-1）を得た。次いで、テトラヒドロ無水フタル酸141.0部、メチルヒドロキノン0.5部及びカルビトールアセテート222.8部を仕込み、95℃で15時間反応させ、固形分濃度（mg KOH/g）80の固形分濃度65%のエチレン性不飽和基含有樹脂（A-2）を得た。

【0042】実施例1,2、比較例1,2

前記合成例2で得た樹脂（A-1）、（A-2）を表1に示す配合成分を、3本ロールミルで混練し、樹脂組成物を得た。そして、各組成物の特性値を表1に併せて示す。なお、各表中の性能試験の方法は以下の通りである。

【0043】特性試験：上記各実施例の組成物を、パターン形成された銅箔基板上にスクリーン印刷し全面塗布し、90℃で10分乾燥し、タックフリーの塗膜を形成した。この基板にネガフィルムを当て、ソルダーレジストパターン通りに露光し、スプレー圧2kg/cm²の1%炭酸ソーダ水溶液で現像し、パターン形成した。この基板を加熱炉にて150℃×60分間、加熱して仕上げ硬化し、評価基板を作製した。

半田耐熱性：ロジン系フラックスを塗布した評価基板を、予め260℃に設定したはんだ槽に5秒間浸漬し、変性アルコールでフラックスを洗浄した後、目視によるレジスト層の膨れ・剥れについて評価した。判定基準は以下のとおりである。

◎：5秒間浸漬を6回以上繰り返しても剥がれが認められない。

○：5秒間浸漬を3回以上繰り返しても剥がれが認められない。

△：5秒間浸漬を3回以上繰り返すと少し剥れがある。

×：1回の浸漬で塗膜に膨れ、剥がれがある。

【0044】密着性：上記の評価基板を、JIS D-0202の試験法に従い、碁盤目状にクロスカットを入れ、セロハン粘着テープによるピールテストを行い、レジスト層の剥がれについて評価した。判定基準は以下のとおりである。

○：全く剥がれが認められないもの

△：ほんの僅かに剥がれたもの

×：塗膜に剥がれがあるもの

無電解金メッキ耐性：市販品の無電解ニッケルメッキ浴及び無電解メッキ浴を用いてニッケル5μm、金0.2

10

20

30

40

50

μmの条件でメッキを行い、テープピーリングにより、レジスト層の剥がれの有無やメッキのしみ込みの有無を評価した。判定基準は以下のとおりである。

○：全く変化が認められないもの

△：ほんの僅かに剥がれ、しみ込みしたもの

×：塗膜に剥がれがあるもの

電気絶縁性：銅箔基板に代えてIPC B-25のクシ※

※型電極β-カーボンを用い、上記の条件で評価基板を作製し、このクシ型電極にDC100Vのバイアス電圧を印加し、50℃、90%R. H. の恒温恒湿槽にて500時間放置後、DC500Vのバイアス電圧を印加し、絶縁抵抗値を測定した。

【0045】

表1

	実施例		比較例	
	1	2	1	2
合成例2で得た樹脂(A-2)	154	154		
KAYARAD CCR-1095*1			154	154
KAYARAD DPHA*2		15		15
KAYARAD R-604*3	30	15	30	15
合成例2で得た樹脂(A-1)	12.5			
NC-3000P*4	20	20	20	20
メラミン	2	2	2	2
カルビトールアセテート	50	50	50	50
イルガキュア-907*5	10	10	10	10
フタロシアニンブルー	1.0	1.0	1.0	1.0
硫酸バリウム	200	200	200	200
二酸化シリカ	100	100	100	100
半田耐熱性	◎	◎	○	○
密着性	○	○	○	○
無電解メッキ性	○	○	△	△
電気絶縁性	1014Ω	1014Ω	1012Ω	1012Ω

【0046】注 *1 KAYARAD CCR-1095：日本化薬（株）製、クレゾール・ノボラック型エポキシ樹脂のアクリル酸の反応物にテトラヒドロ無水フタル酸の反応物のカルビトールアセテート及びソルベントナフサ希釈品で固形分酸価（mg KOH/g）85、固形分濃度65%品。

*2 KAYARAD DPHA：日本化薬（株）製、ジベンタエリスリトールペンタ及びヘキサアクリレート混合物。

*3 KAYARAD R-604：日本化薬（株）製、

*4 NC-3000P：日本化薬（株）製、ビフェニ※

※ル変性エポキシ樹脂。

*5 イルガキュア-907：チバ・スペシャリティーケミカルズ社製、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノープロパン-1。

【0047】表1に示す結果から明らかなように、本発明の樹脂組成物の硬化膜は、半田耐熱性、無電解メッキ性及び電気絶縁性に優れている。

【0048】

【発明の効果】本発明により、硬化物の半田耐熱性、無電解メッキ性、電気絶縁性に優れ、有機溶剤又は希アルカリ溶液で現像ができ、ソルダーレジスト用及び層間絶縁層用に適する樹脂組成物が得られた。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	FI	シーマコード(参考)
G03F 7/027	502	G03F 7/027	502
	515		515
	7/028		7/028
H05K 3/28		H05K 3/28	D
3/46		3/46	T

F ターム(参考) 2H025 AA00 AA10 AA20 AB15 AC01
AC08 AD01 BC32 BC42 BC74
CA01 CA27 CC03 CC20 FA03
FA17 FA29
4J011 AC04 QB19 QB20 SA51 SA61
SA64 SA83 SA84 UA01 UA02
VA01 WA01
4J027 AE01 AE04 BA07 CD06 CD10
4J036 AA02 AB01 AB06 AB09 AC01
AC07 AJ01 AJ14 AJ15 CA21
HA02 JA08 JA10 KA01
5E314 AA25 AA27 AA32 AA47 CC01
CC02 CC03 CC07 DD07 GG03
GG10 GG14
5E346 AA12 CC09 EE39 HH08 HH13
HH18

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record.

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.